

木材蒸解の顯微鏡的研究（第1報）

内地落葉松心材の亞硫酸及硫酸鹽法 蒸解過程の比較

喜 多 研 究 室

工學博士 堀 尾 正 雄
近 土 隆

要 旨

本報を以つて喜多研究室パルプに關する研究第18報とする。

木材の蒸解過程を顯微鏡的に研究することを企圖し實驗方法を充分吟味した上内地落葉松心材の亞硫酸法並に硫酸鹽法蒸解過程を概觀的に比較し、兩者が根本的に相異してゐる點を指摘し、既に當研究室に於て得られた他の實驗結果と對照した。

パルプ製造の工業的條件に従つて、木材をチップの状態となし加壓罐で蒸解した後生成物を分析して化學的數値を決定する研究は、從來多數行はれてゐる所であり、其の結果はパルプ製造の實際問題に對して直接に幾多の示唆を與へてゐる。併し木材の蒸解が一般の化學的現象と異なる所は單に化學藥品間の反應を扱ふものではなく、或植物組織と化學藥品間の現象に關係するものであつて蒸解されるべき木材の組織並に夫の變化が重大なる要素となつてゐる。従つて木材蒸解の過程を追及するには唯化學的數値を測定するだけでは充分ではなく其の間に於ける組織の變化を併せ考へることが特に必要である。此の點に鑑み本研究に著手した。而して本報に於てはパルプ製造上重大なる問題を與へてゐる落葉松心材の蒸解に關聯した事項に就て報告する。

實 驗 方 法

木材蒸解の顯微鏡的研究を行ふにあたり Bixler¹⁾ は先づ顯微鏡試驗用截片を作成し之を蒸解した後種々な染料で染色する一方、試料を部分的に溶解して蒸解過程を推定する方法を採つた。其の後小原氏²⁾ は木材をマツチの軸木ぐらゐの細片となし蒸解した後水洗し數日間アルコールを以つて脱水を行ひパラフィン法或はセロイジンパラフィン法を以つて切斷して檢鏡す

る方法を提案した。吾々はこれ等二つの方法を比較検討して小原氏は蒸解自體の影響だけでなく後処理の影響の大きい事を知つた。そこで本研究に於ては主として Bixler 氏の方法を用ひ豫め檢鏡用横斷截片を作成し、之を蒸解した後組織を變化せしめる虞のある處理を出来るだけ避けて顯微鏡的觀察を行つた。一方蒸解の進行を推定する一手段として蒸解後の試料を72%硫酸で處理し炭水化物を溶出せしめた。

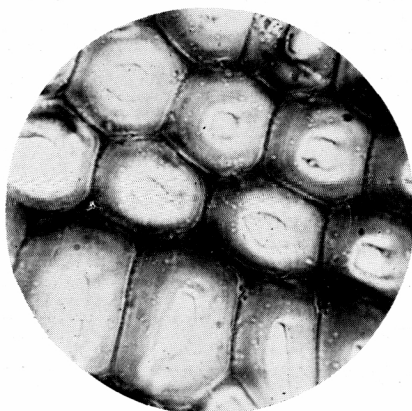
内地落葉松心材の蒸解

内地落葉松が普通の亞硫酸カルシウム法によつて蒸解され難い事は夙に福田、道堯、山口³⁾及西田氏⁴⁾等に依つて報告されたが更に福田氏⁵⁾は心材と邊材とを分離し同一蒸煮罐内で同時に蒸解した結果、邊材は充分に蒸解されてゐたが心材が蒸解されて居ない事を化學的數値を以つて指摘した。其の後落葉松では主として心材が蒸解され難い事が西田氏⁶⁾小原氏²⁾等に依つても立證せられ、また樹種の相異に依り蒸解難易に大小あることも示された。然るに一方福田、堀尾⁷⁾は内地產落葉松に對し硫酸鹽法蒸解試験を行つた結果、亞硫酸カルシウム法に比べて極めて容易に蒸解することが出来、5段漂白法に依り分析的に優秀な漂白パルプが得られる事を示し更に蒸解條件の影響を研究した⁸⁾。即ち内地落葉松心材は亞硫酸及硫酸鹽法に對して著しく異なる舉動を示すことが知られる。既に認められた上記の事實に對して本報では更に顯微鏡的觀察を加へんとするものである。本報に於て取扱はれてゐる所は未だ概觀的な比較に過ぎないが、之に依つても兩蒸解過程の間に根本的の相違のあることが確認される。

亞 硫 酸 法

第1圖は未だ蒸解を行つてゐない内地落葉松心材の横斷面顯微鏡寫眞である。

第 1 圖



内地產落葉松心材横斷面(蒸解せず)

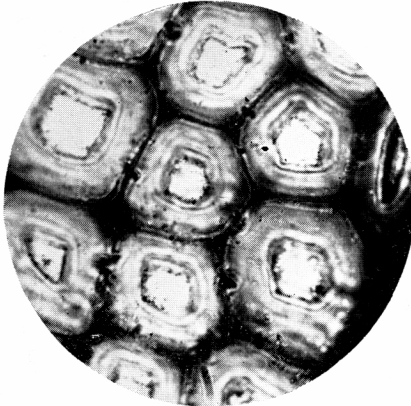
第2圖 亞硫酸法蒸解過程を示す

A列 マラカイトグリーン染色

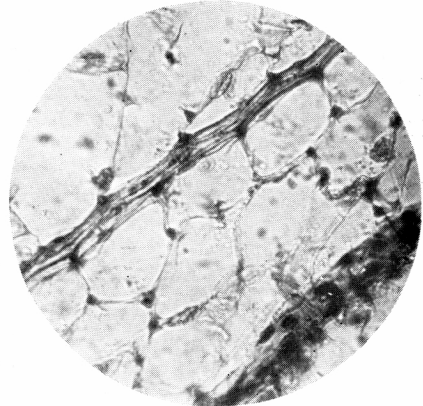
B列 72% 硫酸處理

最高温度
持 續

3時間→



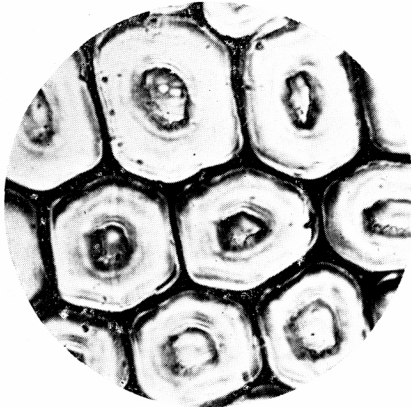
細胞同志の分離は起つてゐないが細胞の
外皮と内層が所々僅かに離れてゐる



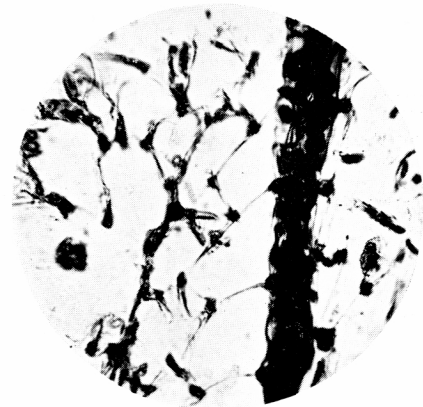
リグニンの網目構造。隅の部分には不溶
解物量が多い。

最高温度
持 續

11時間→



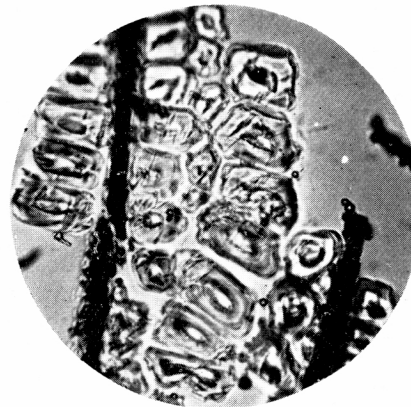
細胞同志の分離は充分起つてゐないが各
細胞の外皮と内層との間に空隙が出来て
ゐる。



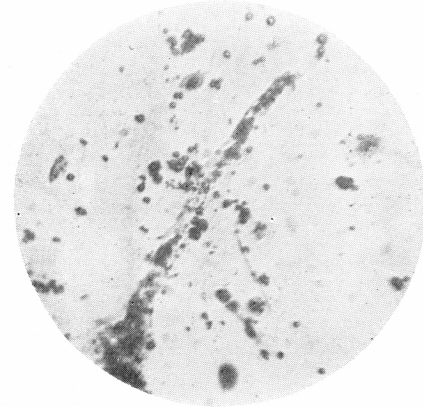
リグニンの網目構造。射出髓内の物質は
溶出してゐない。網目の隅には不溶物が
多い。

最高温度
持 續

18時間→



細胞同志の分離が起つてゐる。細胞は損
傷されてゐる。



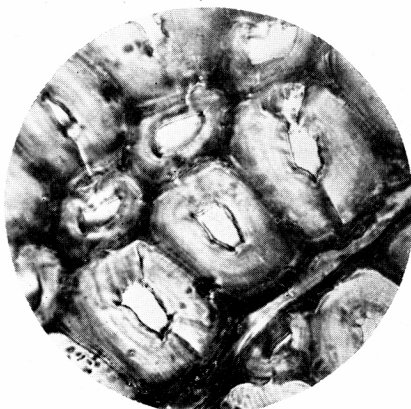
射出髓内物質は不溶解である。其他残留
物が存在する。

第 3 圖 硫酸鹽法蒸解過程を示す

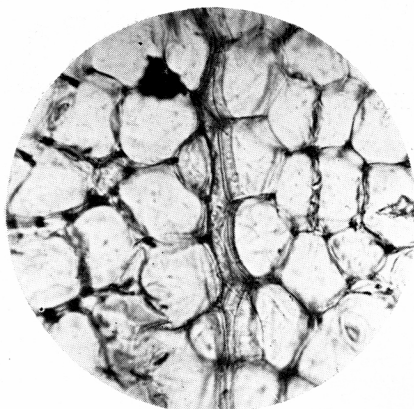
A 列 マラカイトグリーン染色

B 列 72 % 硫酸處理

最高温度
持 續
20 分→

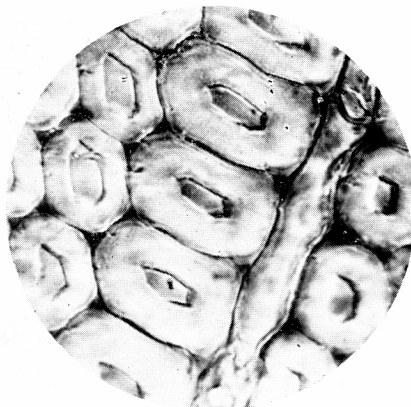


細胞同志の分離並に各細胞の外皮と内層との分離も起つてゐないが射出髓内物質の溶出が起つてゐる。

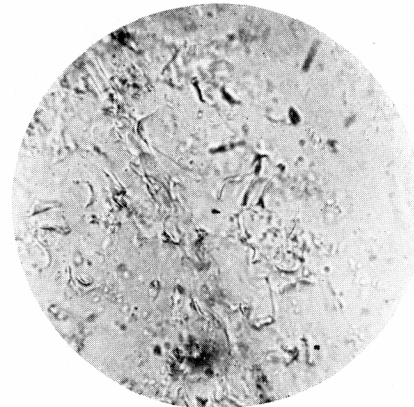


リグニンの網目構造。射出髓内物質が溶出してゐる。

最高温度
持 續
1 時間→

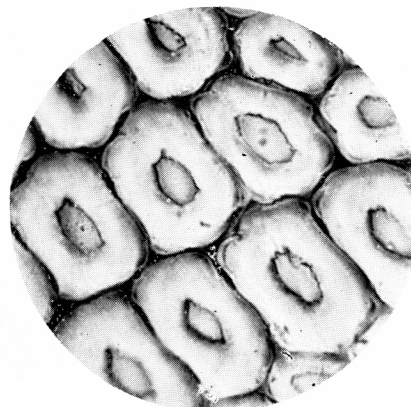


細胞同志の分離が起つてゐる。射出髓内は空虚となつてゐる。但し細胞の外皮と内層の分離は起つてゐない。

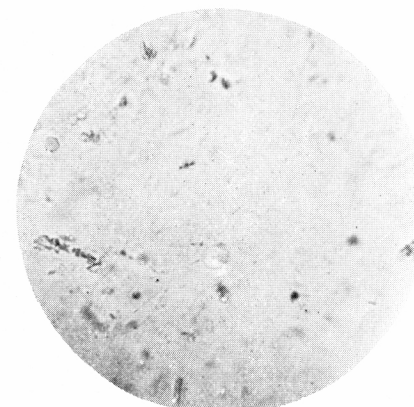


網目構造消失。多少の不溶物がある。

最高温度
持 續
2 時間→



細胞同志は完全に分離し。各細胞の外皮と内層とが所々分離してゐる。



殆ど不溶解物なしに溶解する。

第2圖の6葉の寫眞は種々な時間に亞硫酸蒸解を行つた横斷截片に關するもので、A列は蒸解した截片をマラカイトグリーンで染色したもの、B列は夫々の截片を72%硫酸で處理したものである。

最高温度(140°C)に於て3時間蒸解を持続した截片は原木に比べて組織の變化は僅少である。併し細胞の外皮と内層との間に若干の間隙が生じてゐることが認められる。即ち内層は既に藥液の作用を蒙り若干の物質が溶出して收縮したためであると推定される。茲に外皮と稱する部分は屢々第1次層と稱せられ又 Frey-Wyssling に依り第2次層外皮と稱せられる部分に當るまた屢々第2次層と呼ばれ、Frey-Wyssling に依り第2次層内層と稱せられる部分を本報では假に内層と呼稱する。次に上記蒸解截片を72%硫酸で處理するときは中間戸の網目構造を殘留し、細胞間間隙の角に當る部分には特に多量の不溶解物質を殘留して居る。

次に最高温度持續時間11時間に於ては各細胞の外皮と内層との間隙がより大となり各細胞は更に強く藥液の作用を蒙つて居ることが想像される。然るに此の截片を72%硫酸で處理するときは依然リグニンの網目構造を殘留し且隅の部分に多量の不溶解物質を保有する。特に注目すべき點は射出髓内の物質が極めて多量に殘存し、此の物質が亞硫酸蒸解に對して強い抵抗を示してゐる事である。

更に最高温度持續時間18時間に於ては細胞間の結束は漸く弛緩し細胞の一部が脱落するに至る。又細胞自體も著しく毀損されてゐる。而して此の條件で蒸解された細胞を横から見れば明瞭に原纖維化が起つて居ることが知られる。然るにも拘らず之を72%硫酸で處理するとき不溶解物質を殘留するだけではなく射出髓内の物質は尙多量に存在してゐることが見られる。此れ等の殘留物が果して樹脂物質であるか、リグニン物質であるか或は他の如何なる種類の物質に屬するかは今後尙検討すべき問題である。

硫 酸 鹽 法

硫酸鹽法の蒸解過程は亞硫酸法と本質的に相違してゐる。第3圖の6葉の寫眞は硫酸鹽法の各蒸解過程に相當する。A列は矢張り蒸解後マラカイトグリーン染色を行つたものでB列は蒸解截片を72%硫酸で處理したものである。

硫酸鹽法に於て最高温度(170°C)で20分間蒸解した截片を見ると細胞間の分離は起つて居ないまた各細胞の外皮と内層との隔離も全々見られない。藥液の作用は外觀的には未だ假導管細胞の上には顯著には現れて居ない様に見へる。また72%硫酸で處理した截片は明瞭にリグニンの網目構造を示して居る。唯併し亞硫酸法の場合の如く隅の部分に特に多量の不溶解物質を蓄積して居る様には見へない。然るに特に注目すべき點は射出髓内の物質が極めて迅速に溶解

して居る事である。

亞硫酸法では18時間に及ぶ長時間の蒸解の爲に各假導管細胞が原纖維化する程損傷されても尙射出髓内物質は不溶解の儘残留したのに比べて、硫酸鹽法では僅か20分の蒸解に依り第1に射出髓内物質の除去されて居ることは兩方法の極端な相違であると言はねばならぬ。

次に硫酸鹽法による1時間の蒸解に於ては細胞間の分離が起つて居る事が認められる。また射出髓内は全く空虚になつて居る。にも拘らず細胞外皮と内層との分離は起つてゐない。藥液は主として中間層及射出髓に對して作用してゐる事が想像される。一方72%硫酸で處理するときは最早リグニンの網目構造は認められない。唯細胞外皮の破片の如くに想像される幾多の細片を認める。

次に硫酸鹽法に依つて2時間の蒸解を行ふときは各細胞は完全に分離してゐるのみならず外皮と内層との間に始めて間隙を生じ、細胞内層に於ても溶出の起つてゐることが推定される。之を72%硫酸で處理すると殆ど残留物を残さずに溶解する。

また外觀上特に注目すべき點は硫酸鹽法で蒸解された截片に於ける假導管細胞は若干膨潤して居るが極めて健全であつて箔層化の兆候等は見られない。而して細胞同志が完全に分離しても尙外皮は明瞭である。外皮及内層共強い損傷を蒙つて居ないことが分る。即ち硫酸鹽法では中間層と射出髓内物質が溶出して所謂解纖作用が起るが細胞自體は極めて健全である。

亞硫酸蒸解と硫酸鹽蒸解の過程は上の觀察の範圍に於て次の如くに總括される。

亞硫酸法： 中間層及射出髓内物質が溶解しない以前に假導管細胞自體が損傷せられ、外皮と内層との間に空隙を生じ蒸解が進むと共に外皮は破損せられまた内層の原纖維化も亦起る。

硫酸鹽法： 亞硫酸法と正反對に射出髓内物質及中間層が第一に溶出し、然る後蒸解液の作用は假導管に及ぶ。

上記の特徴は既にチップの蒸解に於て著者等の得た結果とよく一致する⁷⁾。内地落葉松心材の亞硫酸法蒸解に於ては假令パルプが得られたとしても極めて崩壊した纖維が得られ收率も亦低い。而して或る種のものではパルプに逆解纖することすら不可能であつた。之に對し硫酸鹽法では常に高收率の下で均一なパルプを得る。而して得られたパルプの性質を比較すると亞硫酸パルプからは容易にヴィスコースを作り得るが、硫酸鹽パルプは其の儘では均一なヴィスコースを作り難く抵抗力の強い外皮がキサントゲン化纖維の溶解を阻害してゐる様に見へる⁹⁾。

硫酸鹽法の蒸解過程の詳細な顯微鏡的研究結果に就ては他に未だ報告されてゐないがBixler¹⁾は唐檜の蒸解に於て亞硫酸法とソーダ法を比較し、亞硫酸法では中間層と細胞膜とが同時に作用されるがソーダ法では藥液が中間層に作用した後細胞膜に作用すると言ふ觀察を發表してゐる。

る。併し内地落葉松心材に就て我々の得た經驗では亞硫酸法では細胞が可成の變化を蒙つて居るにも拘らず中間層の網目構造が依然存した射出部は何等強い變化を受けてゐない。而して硫酸鹽法はソーダ法と略々同様の様式で蒸解するものと想像される。

内地落葉松心材に對する亞硫酸法と硫酸鹽法との著しい相異は上記顯微鏡的觀察によつてよく概観されたが各蒸解液の作用を更に究明するためには各過程に於ける組織自身を更に深く研究する一方化學的な點をも併せ考察することが望しい。併し次報に於ては取敢ず邊材に就て同様に行はれた研究に就き報告したいと思ふ。

實 験 の 部

信州產落葉松心材部より縦、横、長さ、 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の細片を切取り蒸溜水で常壓で2時間煮沸し軟化した後キツサー氏蒸氣法で直ちにスライディングマイクロームを以て厚さ 20μ の截片を作り之を蒸溜水中に貯ふ。蒸解に際しては上記截片約10個を美しい毛筆の尖に附着せしめ内徑 10 mm 、深さ 50 mm の硝子容器に移し附着せる過剰の水を除去する然る後此の硝子容器に蒸解液を注ぐ。蒸解液は試料に對しては極めて過剰である。此の硝子容器を蓋附の眞鍮製の容器に收め固く密栓し内容約 250 cc の加壓罐中に收めた。眞鍮製容器と加壓罐との空隙には水を充した。そして加壓罐は油浴に浸して外部加熱を行つた。亞硫酸法及硫酸鹽法蒸解液の組成及加熱條件は次の如くである。

亞硫酸法： 全 SO_2 5.0%, CaO 1.1%。約1時間で最高溫度 140°C に達せしめ夫々種々な時間此の溫度を持続し、消火後約1時間で室温附近迄冷却して試料を取出す。最高壓力は約4氣壓であつた。

硫酸鹽法： NaOH 5.90%, Na_2S 2.14%；約40分で最高溫度 170°C に達せしめ種々な時間持続し亞硫酸法の場合と同様冷却後試料を取出す。最高壓力は約6氣壓であつた。

蒸解された截片は直接器物を以つて攪むことなく蒸解液の流れと共に 50 cc の廣口瓶に移し緩やかな流水で數時間洗滌し蒸解液の根跡をも流出せしめた。可成過蒸解を受けた截片でも此處理並に此以後の處理に依つて各々單細胞に分離することはなかつた。唯一部分が主體から脱落分離することは避け難いが顯微鏡試験に對しては障害を與へない。

次に上記蒸解截片を蒸溜水の流水に依つて時計皿上に移し過剰の水を傾瀉し尙殘留する水分を吸取紙或はよく搾つた美しい筆尖で吸水し濕潤状態で其の上に過剰のマラカイトグリーン液を注いで染色した。餘剰の染料液を傾瀉及吸取した後之れを水洗し、水流を以つて截片をスライドグラス上に移し過剰の水を除去して50%グリセリン水溶液を以つて封入し顯微鏡寫眞を撮

影した。

截片を器具を以て取扱ふことなく常に充分なる注意の許に水の流れに依り靜かに移遷し、また乾燥、或は脱水處理を行はないから截片は蒸解後強く變形及變質されることが防がれた。

次に72%硫酸處理を行ふに當つては前記染色前と同一濕潤状態で過剰の硫酸を注いだ。殘留水分のために多少稀釋される可能性があるので上記硫酸溶液を極めて緩かに移動せしめつゝ新液を補給し炭火化物を充分に溶出せしめた。

總 括

1. 木材の蒸解過程を顯微鏡的に追及するためにマイクローム截片を蒸解し、後の處理に充分の注意を拂ひ、蒸解自身の影響を正確に觀察し得るが如くした。

2. 内地落葉松心材の亞硫酸法及硫酸鹽法蒸解過程を比較して次の結果を得た。

亞硫酸法： 中間層及射出髓内物質が溶解しない以前に假導管細胞自體が蒸解液の作用を著く受け、更に蒸解が進むと細胞外皮の破壊及細胞の原纖維狀分裂が起る。此の狀態に於ても射出髓内物質は尙不溶解の儘殘存す。

硫酸鹽法： 亞硫酸法と正反對に射出髓内物質及中間層が第一に溶出し、細胞同志の離解に導く、然る後蒸解液の作用は假導管細胞に及ぶ。

3. 上記の結果をチップの蒸解に於て得られた種々な實驗結果と比較し夫の説明に寄與した。

本研究を行ふに當り化學研究所平林清、小林惠之助兩學士より懇切な御援助及助言を賜つた事を厚く感謝する。

文 獻

- (1) A. L. M. Bixler Paper trade Journal, 107, 1938.
- (2) 小原, 織惟, 昭16, 7, 10.
- (3) 福田, 道堯, 山口, 織工, 昭12, 13, 447.
- (4) 西田, 人絹界, 昭14, 7, 301.
- (5) 福田, 織工, 昭14, 15, 154. 化學研究所講演集, 第10輯, 162頁.
- (6) 西田, 卯尾, 人絹界, 昭 15, 8, 285. 西田, 渡部, 同. 391.
西田, 渡部, 同, 9, 311.
- (7) 福田, 堀尾, 工化, 昭 14, 42, 778.
- (8) 堀尾, 福田, 工化, 昭 15, 43, 824.
- (9) 堀尾, 福田, 日本化學纖維研究所講演集, 第5輯, 昭 15, 107.